

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014143347 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 2001-627558/ 200173

XRAM Acc No: C01-187100

XRPX Acc No: N01-467922

**Production of water-soluble, conjugated polymer for use electrically  
conductive coatings involves polymerisation of special sulfonate  
group-containing thiophene monomer with oxidizing agent in aqueous medium**

Patent Assignee: BAYER AG (FARB )

Inventor: CLOOTS T; GROENENDAAL L; JONAS F; LOUWET F

Number of Countries: 028 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 1122274	A1	20010808	EP 2001101141	A	20010122	200173 B
DE 10004725	A1	20010809	DE 1004725	A	20000203	200173
JP 2001261795	A	20010926	JP 200118960	A	20010126	200173
KR 2001078291	A	20010820	KR 20015078	A	20010202	200212

Priority Applications (No Type Date): DE 1004725 A 20000203

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 1122274	A1	G	10	C08G-061/12	
------------	----	---	----	-------------	--

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT  
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

DE 10004725	A1			C08F-034/04	
-------------	----	--	--	-------------	--

JP 2001261795	A		6	C08G-061/12	
---------------	---	--	---	-------------	--

KR 2001078291	A			C08G-061/12	
---------------	---	--	--	-------------	--

Abstract (Basic): **EP 1122274 A1**

NOVELTY - Production of water-soluble, pi-conjugated polymers involves polymerisation of 3,4-bridged thiophenes containing at least one sulfonated alkoxy group (in the form of a salt) with the aid of an oxidizing agent in aqueous medium.

DETAILED DESCRIPTION - A process for the production of water-soluble, pi-conjugated polymers involves the polymerisation of monomeric thiophene derivatives of formula (I) with an oxidizing agent in aqueous medium.

In formula (I),  
X, Y=O, S or NR<sub>1</sub>;  
Z=-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>;  
R<sub>1</sub>=aryl, 1-18C alkyl or H;  
R<sub>2</sub>=H or -(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> M<sup>+</sup>;  
R<sub>3</sub>=-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> M<sup>+</sup>;  
M<sup>+</sup>=a cation;  
m, n=0-3;  
s=0-10;  
p=1-18.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for polythiophenes of formula (II).

In formula (II)  
q=2-10,000

USE - Polythiophenes obtained by this process are used for the production of electrically conductive coatings (claimed). Applications include data storage devices, optical signal processing, solar energy conversion, rechargeable batteries, electrodes, LED's, field effect transistors, sensors, antistatic materials and especially solid electrolyte condensers based on tantalum, niobium or aluminum.

ADVANTAGE - The method the production of new, water-soluble pi-conjugated polymers without using polystyrene-sulfonic acid.  
pp; 10 DwgNo 0/0

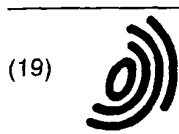
Title Terms: PRODUCE; WATER; SOLUBLE; CONJUGATE; POLYMER; ELECTRIC;  
CONDUCTING; COATING; POLYMERISE; SPECIAL; GROUP; CONTAIN; THIOPHENE;  
MONOMER; AGENT; AQUEOUS; MEDIUM

Derwent Class: A26; A85; G02; L03; X12

International Patent Class (Main): C08F-034/04; C08G-061/12

International Patent Class (Additional): C09D-005/24; H01B-001/12;





Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 1 122 274 A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
08.08.2001 Patentblatt 2001/32

(51) Int. Cl. 7: C08G 61/12, H01B 1/12

(21) Anmeldenummer: 01101141.8

(22) Anmeldetag: 22.01.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

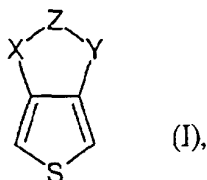
(30) Priorität: 03.02.2000 DE 10004725

(71) Anmelder: BAYER AG  
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:  
• Groenendaal, Lambertus, Dr.  
9112 Sinaai (BE)  
• Jonas, Friedrich, Dr.  
52066 Aachen (DE)  
• Cloots, Tom  
1840 Londerzeel (BE)  
• Louwet, Frank, Dr.  
3590 Diepenbeek (BE)

(54) Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen pi-konjugierten Polymeren

(57) Ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen  $\pi$ -konjugierten Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass monomere Thiophenderivate der Formel I



in der

X und Y gleich oder verschieden O, S, N-R<sup>1</sup>,

Z  $-(CH_2)_m-CR^2R^3-(CH_2)_n-$ ,

R<sup>1</sup> Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Wasser-

stoff,

R<sup>2</sup> Wasserstoff oder  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ ,

R<sup>3</sup>  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ ,

M<sup>+</sup> ein Kation,

m, n gleich oder verschieden eine ganze Zahl von 0 bis 3,

s eine ganze Zahl von 0 bis 10 und

p eine ganze Zahl von 1 bis 18 bedeuten,

mit einem Oxidationsmittel in wässriger Lösung polymerisiert werden, ergibt wasserlösliche Polymere, die zur Herstellung von leitfähigen Beschichtungen eingesetzt werden können.

## B schreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Herstellung von wasserlöslichen  $\pi$ -konjugierten Polymeren durch chemische Polymerisation in Wasser.

5 [0002] Die Verbindungsklasse der  $\pi$ -konjugierten Polymeren war in den letzten Jahrzehnten der Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen. Sie werden auch als leitfähige Polymere oder als synthetische Metalle bezeichnet.

[0003] Wegen der erheblichen Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen entlang der Hauptkette zeigen diese Polymere interessante (nichtlineare) optische Eigenschaften und nach Oxidation oder Reduktion stellen sie gute elektronische Leiter dar. Dadurch werden diese Verbindungen voraussichtlich eine führende und aktive Rolle auf verschiedenen praktischen Anwendungsgebieten übernehmen, wie z.B. in der Datenspeicherung, der optischen Signalverarbeitung, 10 der Unterdrückung elektromagnetischer Störungen und der Sonnenenergieumwandlung, sowie in wiederaufladbaren Batterien, lichtemittierenden Dioden, Feldeffekttransistoren, Leiterplatten, Sensoren und antistatischen Materialien.

[0004] Beispiele für bekannte  $\pi$ -konjugierte Polymere sind Polypyrrole, Polythiophene, Polyaniline, Polyacetylene, Polyphenylene und Poly(p-phenylen-vinylene). Sie können durch verschiedene chemische und elektrochemische Polymerisationstechniken hergestellt werden. Für die technische Herstellung dieser  $\pi$ -konjugierten Polymeren ist die chemische Polymerisation der monomeren Verbindungen das günstigste Verfahren. 15

[0005] Die Entwicklung der  $\pi$ -konjugierten Polymeren wurde lange Zeit wegen der Probleme bei ihrer Verarbeitung behindert. Einige dieser Probleme wurden durch die Einführung der ersten löslichen konjugierten Polymere, nämlich der Poly(3-alkyl-thiophene) gelöst. Letztere ließen sich in organischen Lösungsmitteln verarbeiten und konnten somit durch Schleuderbeschichtung auf Trägern aufgebracht werden. Durch das zunehmende Umweltbewusstsein konzentrierte sich die Fachwelt auf die Entwicklung wasserlöslicher konjugierter Polymerer. Wiederum entstanden zunächst mit Sulfonatgruppen funktionalisierte Polythiophene. Aufgrund der Sulfonatgruppen waren diese Polythiophene in wässrigen Lösungen leichter löslich und die Verwendung unerwünschter Lösungsmittel wie Chloroform und Acetonitril wurde vermieden. Nach den ersten wasserlöslichen Polythiophenen folgten kurz darauf andere konjugierte Polymere, 25 wie z.B. Polypyrrole, Polyaniline, Polyphenylene und Poly-(phenylenvinylene).

[0006] Eines der erfolgreichsten und umweltfreundlichsten  $\pi$ -konjugierten Polymere ist das Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDT) (EP-A 339 340). Es wurde durch Mischen mit Polystyrolsulfonsäure (PSS) in eine verarbeitbare wässrige Dispersion überführt (EP-A 440 957). Die entstehende Mischung besitzt ausgezeichnete filmbildende Eigenschaften und verbindet hohe Leitfähigkeit mit hoher Transparenz.

30 [0007] Vor kurzem veröffentlichten Chevrot et al. (J. Electroanal. Chem. **1998**, 443, 217-226 und J. Phys. Chim. **1998**, 95, 1168-1171) die Synthese eines neuen 3,4-Ethylendioxythiophenderivats, das 4-(2,3-Dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl-methoxy)-1-butansulfonsäure-Natriumsalz (EDT-S).

[0008] Trotz mehrerer Versuche, dieses Monomer elektrochemisch in wässriger Lösung zu polymerisieren, schlugen alle Versuche von Chevrot et al., ein wasserlösliches Homopolymer zu erhalten, wegen der hohen Löslichkeit der entstehenden Oligomere/Polymere in Wasser fehl. Stattdessen gelang es den Autoren, ein 1:1-Copolymer aus EDT-S und 3,4-Ethylendioxythiophen, herzustellen. Das Derivat war jedoch wasserunlöslich. 35

[0009] Weitere, ebenfalls wasserlösliche Thiophenderivate sind in EP-A 628 560 beschrieben.

[0010] Während unserer Suche nach umweltfreundlichen Materialien mit im Vergleich zu PEDT/PSS ähnlichen oder verbesserten elektrischen und/oder optischen Eigenschaften, gelang nun die Herstellung von neuen wasserlöslichen  $\pi$ -konjugierten Polymeren ohne die Verwendung von PSS. 40

[0011] Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen  $\pi$ -konjugierten Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass monomere Thiophenderivate der Formel I



(I),

in der

55 X und Y gleich oder verschiedenen O, S, N-R<sup>1</sup>,

Z - (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-,

R<sup>1</sup> Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Wasserstoff,

R<sup>2</sup> Wasserstoff oder  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ ,

R<sup>3</sup>  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ ,

5 M<sup>+</sup> ein Kation,

m, n gleich oder verschieden eine ganze Zahl von 0 bis 3,

s eine ganze Zahl von 0 bis 10 und

10

p eine ganze Zahl von 1 bis 18 bedeuten,

mit einem Oxidationsmittel in wässriger Lösung polymerisiert werden.

15 [0012] Geeignete Kationen M<sup>+</sup> sind z.B. H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Besonders geeignete Kationen sind Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup>.

[0013] Bevorzugte Monomere im erfindungsgemäßen Verfahren sind Thiophenderivate der Formel I, in der

X und Y O,

20 Z  $-(CH_2)_m-CR^2R^3-(CH_2)_n-$ ,

R<sup>2</sup> Wasserstoff oder  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ ,

R<sup>3</sup>  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ ,

25

M<sup>+</sup> ein Kation,

m, n gleich oder verschieden eine ganze Zahl von 0 bis 3,

30 s eine ganze Zahl von 0 bis 10 und

p eine ganze Zahl von 1 bis 18 bedeuten.

35 [0014] Besonders bevorzugte Monomere im erfindungsgemäßen Verfahren sind Thiophenderivate der Formel I, in der

X und Y O,

40 Z  $-(CH_2)-CR^2R^3-(CH_2)_n-$ ,

R<sup>2</sup> Wasserstoff,

R<sup>3</sup>  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ ,

45

M<sup>+</sup> Na<sup>+</sup> oder K<sup>+</sup>,

n 0 oder 1,

s 0 oder 1 und

50

p 4 oder 5 bedeuten.

[0015] Die monomeren Verbindungen sind bekannt.

55 [0016] Ihre Herstellung ist in Chevrot et al., *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 443, 217-226, Leclerc et al., *Adv. Mater.* **1997**, 9, 1087-1094 und Reynolds et al., *Polymer Preprints* **1997**, 38 (2), 320 beschrieben.

[0017] Die Polymerisation der monomeren Verbindungen wird mit geeigneten Oxidationsmitteln in Wasser durchgeführt. Beispiele für geeignet Oxidationsmittel sind Eisen(III)-salze, insbesondere FeCl<sub>3</sub> und Eisen(III)-salze aromatischer und aliphatischer Sulfonsäuren, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, KMnO<sub>4</sub>, Alkaliperborate und Alkali- oder

# EP 1 122 274 A1

Ammoniumpersulfate oder Mischungen dieser Oxidationsmittel. Weitere geeignete Oxidationsmittel sind beispielsweise in Handbook of Conducting Polymers (Ed. Skotheim, T.A.), Marcel Dekker: New York, 1986, Vol. 1, 46-57 beschrieben. Besonders bevorzugte Oxidationsmittel sind  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  und  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  oder Mischungen hiervon.

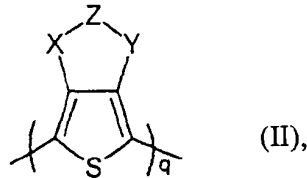
**[0018]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt bei einer Reaktionstemperatur von -20 bis 100°C durchgeführt. Besonders bevorzugt sind Reaktionstemperaturen von 20 bis 100°C.

**[0019]** Der wässrigen Reaktionsmischung können auch weitere mit Wasser mischbare Lösungsmittel zugesetzt werden.

**[0020]** Geeignete Lösungsmittel sind z.B. aliphatische Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol, Diacetonalkohol, Ethylenglykol und Glycerin. Ebenfalls geeignet sind aliphatische Ketone wie Aceton und Methyläthylketon sowie aliphatische Nitrile wie Acetonitril.

**[0021]** Die resultierenden Polythiophene sind sehr gut in Wasser löslich.

**[0022]** Da es sich um bisher nicht bekannte Verbindungen handelt, sind ein weiterer Gegenstand der Erfindung die Polythiophene der Formel II



in der

X und Y gleich oder verschieden O, S, N- $\text{R}^1$ ,

Z  $-(\text{CH}_2)_m-\text{CR}^2\text{R}^3-(\text{CH}_2)_n-$ ,

$\text{R}^1$  Aryl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl oder Wasserstoff,

$\text{R}^2$  Wasserstoff oder  $-(\text{CH}_2)_s-\text{O}-(\text{CH}_2)_p-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ ,

$\text{R}^3$   $-(\text{CH}_2)_s-\text{O}-(\text{CH}_2)_p-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ ,

$\text{M}^+$  ein Kation,

m, n gleich oder verschieden eine ganze Zahl von 0 bis 3,

s eine ganze Zahl von 0 bis 10,

p eine ganze Zahl von 1 bis 18 und

q eine ganze Zahl von 2 bis 10000 bedeuten.

**[0023]** Bevorzugte Polymere sind Polythiophene der Formel II, in der X und Y O bedeuten und Z,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{M}^+$ , m, n, s, p und q die vorstehend genannte Bedeutung haben.

**[0024]** Besonders bevorzugte Polymere sind Polythiophene der Formel II, in der

X und Y O,

Z  $-(\text{CH}_2)-\text{CR}^2\text{R}^3-(\text{CH}_2)_n-$ ,

$\text{R}^2$  Wasserstoff,

$\text{R}^3$   $-(\text{CH}_2)_s-\text{O}-(\text{CH}_2)_p-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ ,

$\text{M}^+$   $\text{Na}^+$  oder  $\text{K}^+$ ,

- n 0 oder 1,  
s 0 oder 1,  
5 p 4 oder 5 und  
q eine ganze Zahl von 3 bis 1000 bedeuten.

10 **[0025]** Die Polythiophene der Formel II liegen in kationischer Form vor. Die positiven Ladungen sind in der Formel nicht wiedergegeben, da die Ladungen über das gesamte Molekül delokalisiert sind.

**[0026]** Nach der Polymerisation kann die Polythiophen-Lösung weiter gereinigt werden. Hierzu gehört besonders die Entsalzung. Die Entsalzung erfolgt bevorzugt mit Ionenaustauschern, die im einfachsten Fall direkt der Polythiophen-Lösung zugesetzt werden. Alternativ hierzu ist auch die Entsalzung durch Säulenchromatographie möglich.

15 **[0027]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Polythiophene der Formel II zur Herstellung elektrisch leitfähiger Beschichtungen.

**[0028]** Hierzu kann die Polythiophen-Lösung nach der Aufarbeitung durch bekannte Gieß- oder Drucktechniken auf Substrate aufgebracht werden. Beispiele für Gießtechniken sind das Vorhanggießen und das Aufschleudern (spin-coating). Beispiele für Drucktechniken sind der Tiefdruck, der Offsetdruck und der Siebdruck.

20 **[0029]** Beispiele für Substrate sind Glas und Kunststoffe wie z.B. Polycarbonate, Polyester und Polyacrylate.

**[0030]** Bevorzugte Schichtdicken sind  $10^{-2}$  bis  $10^2$   $\mu\text{m}$ .

**[0031]** Der Oberflächenwiderstand von Schichten der Polythiophene der Formel II liegt zwischen  $1$  und  $10^{14}$   $\Omega / \square$ , bevorzugt zwischen  $10$  und  $10^9$   $\Omega / \square$ .

**[0032]** Zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Beschichtungen können den Lösungen Additive zugegeben werden. Geeignete Additive sind in EP-A 686 662 beschrieben.

25 **[0033]** Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Schichten hinsichtlich Haftung und Kratzfestigkeit können den Lösungen Bindemittel und Vernetzer zugesetzt werden. Hierzu geeignet sind Verfahren wie sie für das Poly(3,4-ethyldioxythiophen)/Polystyrolsulfonsäure-System in EP-A 825 219 beschrieben sind.

**[0034]** Besonders wichtige Anwendungsgebiete der Polythiophene der Formel II sind z.B.:

- 30 - die Datenspeicherung,  
- die optische Signalverarbeitung,  
- die Unterdrückung elektromagnetischer Störungen (EMI),  
- die Sonnenenergieumwandlung,  
- wiederaufladbare Batterien,  
35 - Elektroden,  
- lichtemittierende Dioden,  
- Feldeffekttransistoren,  
- Sensoren,  
- elektrochrome Scheiben,  
40 - antistatische Materialien, insbesondere Folien für die Verpackung elektronischer Bauteile und Trägerfolien für fotografische Filme,  
- Beschichtungen für Kopiertrommeln und  
- die Durchkontaktierung von Leiterplatten und Multilayern.

45 **[0035]** Die erfindungsgemäßen Polythiophene werden bevorzugt zur Herstellung von Feststoffelektrolytkondensatoren auf Basis von Tantal, Niob oder Aluminium eingesetzt. Die Herstellung der Kondensatoren erfolgt nach folgenden Verfahrensschritten:

- 50 1. Elektrochemische Oxidation der Metallanoden zur Aufbringung der isolierenden Metalloxidschicht.  
2. Ein- oder mehrmaliges Imprägnieren und Trocknen der Metallanoden mit einer Lösung der erfindungsgemäßen Polythiophene zum Aufbringen der leitfähigen Gegenelektrode.

**[0036]** Die so erhaltenen Kondensatoren zeichnen sich durch niedrige äquivalente Serienwiderstände und gute Hochfrequenzeigenschaften aus.

55

## **B ispiele**

**[0037]** Bei den nachfolgenden Versuchen wurde das Natrium-Salz von 4-(2,3-dihydrothieno [3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)-

methoxy)-1-butansulfonsäure (EDT-S), hergestellt wie beschrieben durch Chevrot et al. (*J. Electroanal. Chem.* 1998, 443, 217-226), als Monomer eingesetzt.

### Beispiel 1

#### Herstellung von Poly(4-(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl-methoxy)-1-butansulfonsäure) (PEDT-S) mit $\text{FeCl}_3$ als Oxidationsmittel

[0038] 0,496 g EDT-S (1,5 mmol) wurden unter Argon in 18 ml dest. Wasser gelöst. Anschließend wurden 0,97 g (6,0 mmol)  $\text{FeCl}_3$  in einer Portion zugegeben. Die Lösung wurde danach 8 h bei RT (= Raumtemperatur) gerührt und 3 h auf 100°C erhitzt, abgekühlt und aufgearbeitet. Zur Aufarbeitung wurde die Lösung auf 1 Gew.-% mit dest. Wasser verdünnt, 9 g Lewatit® S100 und 9 g Lewatit® MP 62 zugegeben und 4 h bei RT gerührt. Nachdem Abfiltrieren der Ionenaustauscher wurde eine dunkelblaue Polymerlösung erhalten.

Feststoffgehalt	1 Gew.-%
Eisengehalt	0,0019 Gew.-%
Natriumgehalt	0,24 Gew.-%

[0039] 1 g der Polymerlösung wurde mit je 1 g Wasser, Aceton und Methanol verdünnt und mit einem Rakel auf Polyethylenterephthalat-Folie aufgetragen (60 µm Nassfilmdicke). Der Oberflächenwiderstand der bei Raumtemperatur getrockneten Schicht betrug  $10^8 \Omega/\square$ .

RT	Raumtemperatur
Lewatit® S100	kationischer Ionenaustauscher der Bayer AG
Lewatit® MP 62	anionischer Ionenaustauscher der Bayer AG

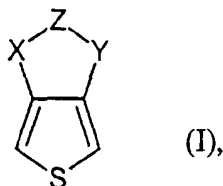
### Beispiel 2

#### Herstellung von Poly(4-(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl-methoxy)-1-butansulfonsäure) (PEDT-S) mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ als Oxidationsmittel

[0040] Eine Lösung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (0,267 g, 1,12 mmol) und  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (0,0025 g) in dest. Wasser (25ml) wurde entgast und unter Argon aufbewahrt. Das Natriumsalz von EDT-S (0,25 g, 0,76 mmol) wurde in einer Portion zugegeben und die Lösung für 24 h bei RT gerührt. Danach wurde noch 2 h bei 100°C gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt. Die dunkelblaue Lösung wurde mit dest. Wasser auf 1% Festgehalt verdünnt und mit Lewatit® S 100 (5 g) und Lewatit® MP 62 (5 g) für 1 h bei RT gerührt. Nach Abfiltrieren der Ionenaustauscher wurde eine dunkelblaue Polymerlösung erhalten.

### Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen  $\pi$ -konjugierten Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass monomere Thiophenderivate der Formel I



in der

X und Y gleich oder verschieden O, S, N-R<sup>1</sup>,



7  $-(CH_2)_m-CR^2R^3-(CH_2)_n-$ ,

R<sup>1</sup> Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Wasserstoff,

5 R<sup>2</sup> Wasserstoff oder  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ ,

R<sup>3</sup>  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ ,

M<sup>+</sup> ein Kation,

10 m, n gleich oder verschieden eine ganze Zahl von 0 bis 3,

s eine ganze Zahl von 0 bis 10 und

15 p eine ganze Zahl von 1 bis 18 bedeuten,

mit einem Oxidationsmittel in wässriger Lösung polymerisiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass monomere Thiophenderivate der Formel I, in der

20 X und Y O,

Z  $-(CH_2)-CR^2R^3-(CH_2)_n-$ ,

25 R<sup>2</sup> Wasserstoff,

R<sup>3</sup>  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ ,

30 M<sup>+</sup> Na<sup>+</sup> oder K<sup>+</sup>,

n 0 oder 1,

s 0 oder 1 und

35 p 4 oder 5 bedeuten,

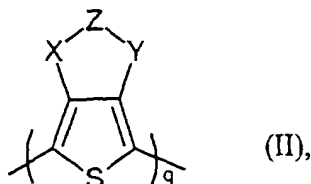
polymerisiert werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel FeCl<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> oder K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> oder Mischungen hiervon verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation bei einer Reaktionstemperatur von 20 bis 100°C durchgeführt wird.

45 5. Polythiophene der Formel II

50



55

in der

X und Y gleich oder verschieden O, S, N-R<sup>1</sup>,

# EP 1 122 274 A1

Z  $-(CH_2)_m-CR^2R^3-(CH_2)_n-$

R<sup>1</sup> Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Wasserstoff,

5 R<sup>2</sup> Wasserstoff oder  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ ,

R<sup>3</sup>  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ ,

10 M<sup>+</sup> ein Kation,

m, n gleich oder verschieden eine ganze Zahl von 0 bis 3,

s eine ganze Zahl von 0 bis 10,

15 p eine ganze Zahl von 1 bis 18 und

q eine ganze Zahl von 2 bis 10 000 bedeuten.

20 6. Verwendung der Polythiophene nach Anspruch 5 zur Herstellung elektrisch leitfähiger Beschichtungen.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 10 1141

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 5 111 327 A (PICKETT JAMES E ET AL) 5. Mai 1992 (1992-05-05)	1-4	C08G61/12 H01B1/12
X	* Spalte 8; Beispiel 15 *	5,6	
D,X	O. STEPHAN, P. SCHOTTLAND, P-Y. LE GALL, C. CHEVROT, C. MARIET, M. CARRIER: JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY, Nr. 443, 1998, Seiten 217-226, XP000995724 * das ganze Dokument *	5,6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08G H01B
Recherchenort <b>MÜNCHEN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>23. April 2001</b>	Prüfer <b>Marquis, D</b>
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EP 1 122 274 A1

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 1141

*In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten  
Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.*

23-04-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5111327 A	05-05-1992	US 5187608 A	16-02-1993

EPO FORM PC/61

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82